

УДК 004.085

И. З. Индутный<sup>1</sup>, А. А. Крючин<sup>2</sup>, Ю. А. Бородин<sup>2</sup>,  
В. А. Данько<sup>1</sup>, М. В. Луканюк<sup>1</sup>, В. И. Минько<sup>1</sup>,  
П. Е. Шепелявый<sup>1</sup>, Э. В. Гера<sup>2</sup>, В. М. Рубиш<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарева  
Проспект Науки, 41, 03028 Киев, Украина

<sup>2</sup>Институт проблем регистрации информации НАН Украины  
ул. Н. Шпака, 2, 03113 Киев, Украина  
e-mail: petrov@ipri.kiev.ua

## Оптическая запись микро- и наноразмерных рельефных структур на неорганических резистах Ge-Se

*Представлены результаты экспериментальных исследований по записи микрорельефных структур сфокусированным лазерным излучением с длиной волны 405 нм на пленках неорганических фоторезистов системы Ge-Se. Показано, что микрорельефные структуры глубиной 100 нм могут быть получены на неорганических фоторезистах состава GeSe<sub>3</sub>. Увеличение содержания германия (исследовался состав GeSe<sub>2</sub>) не позволяет получать микрорельефные структуры с глубиной рельефа, необходимой для изготовления дисков-оригиналов, используемых в производстве DVD и BD компакт-дисков. Пленки с высоким содержанием Se (GeSe<sub>8</sub>) характеризуются наличием кристаллических включений и не могут быть использованы для получения микрорельефных структур при записи информации на диски-оригиналы.*

**Ключевые слова:** неорганический фоторезист, оптическая запись, микрорельефные структуры.

### Введение

Лазерная литография, т.е. запись рельефных структур с помощью сфокусированного луча лазера, широко применяется для формирования субмикронных рельефных структур, в частности, оптических дисков-оригиналов, синтезированных голограмм, дифракционных оптических элементов и др. С развитием технологии и возрастанием количества информации существенно уменьшаются минимальные размеры элементов таких рельефных структур.

© И. З. Индутный, А. А. Крючин, Ю. А. Бородин, В. А. Данько,  
М. В. Луканюк, В. И. Минько, П. Е. Шепелявый, Э. В. Гера, В. М. Рубиш

Для получения рельефных структур с размерами 100–200 нм при экспонировании необходимо использовать лазеры с длиной волны 378–405 нм. Дальнейшее уменьшение длины волны экспонирующего излучения предполагает использование специальных объективов, имеющих существенно большую массу, и которые, как следствие, не могут быть использованы при высокоскоростной оптической записи (запись со скоростью десятки млн. байт/с). Повышение плотности записи может быть также достигнуто за счет разработки новых фоторезистов, на которых могут быть записаны отпечатки с размерами в несколько раз меньше диаметра сфокусированного луча. Проведенные в последние годы исследования процессов лазерной записи на тонких пленках неорганических фоторезистов показали, что на них могут быть сформированы после селективного травления рельефные элементы, размеры которых в 3–5 раз меньше размеров облученной зоны. Исследовались несколько классов неорганических фоторезистов: на основе халькогенидных стекол (ХС) [1, 2], наноструктурированных композитных материалов [3, 4] и оксидов переходных металлов [5].

Преимущества использования халькогенидных фоторезистов заключаются в том, что они наносятся методами вакуумного осаждения, в результате чего обеспечивается однородность по толщине, процесс изготовления покрытий нужной толщины легко контролируется и управляется; обладают высокой разрешающей способностью (до  $10^4 \text{ мм}^{-1}$ ); создают неорганическую маску с повышенной термо- и механической стойкостью, повышенными защитными свойствами в кислых средах; обеспечивают требуемое для системы автофокусировки отражение света от поверхности пленки благодаря высокому значению показателя преломления ХС ( $n > 2,3$ ). Однако большинство исследованных халькогенидных фоторезистов содержат токсичные соединения мышьяка. На ограниченные возможности применения неорганических фоторезистов, содержащих As, в системах термолитографической записи указывали авторы работы [6]. Более экологически приемлемые соединения халькогенидов германия в традиционной технологии оказались малочувствительными, и для их использования необходимо наносить дополнительный слой серебра, что существенно усложняет технологический процесс [7–9].

В настоящей работе проведены исследования формирования рельефных структур при записи диска-оригинала с использованием халькогенидных резистов состава Ge-Se.

## **Методика эксперимента**

Стекла системы Ge-Se ( $\text{Ge}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{GeSe}_2$ ,  $\text{GeSe}_3$ ,  $\text{GeSe}_8$ ) были приготовлены путем прямого синтеза соответствующих элементов в вакуумированных кварцевых ампулах. Масса навесок составляла 5–10 г. При синтезе использовали ступенчатый подъем температуры до максимальной (1230 К). После 24-часовой выдержки температуру расплава понижали до температур гомогенизации, которые были на 50–70 К выше температур плавления соответствующих сплавов, определенных из диаграммы состояния системы Ge-Se [10]. Время гомогенизации расплавов — 48 ч. Расплавы периодически перемешивали. Охлаждение расплавов проводили на воздухе.

Фоторезистивный слой для записи дисков-оригиналов формировался методом вакуумного резистивного испарения на стеклянные подложки диаметром 120 мм адгезионного слоя Cr и слоя неорганического резиста на основе халькогенидного стекла  $\text{GeSe}_x$  ( $x = 1,5; 2; 3; 8$ ). Толщина подслоя Cr составляла 2–8 нм, а слоя халькогенида — от 100 до 300 нм. Во время осаждения толщина и скорость осаждения контролировалась калиброванным кварцевым измерителем толщины, а после осаждения измерялась с помощью микроинтерферометра МИИ-4 и атомно-силового микроскопа Nanoscope IIIa Dimension 3000. Затем фоторезист отжигали при температуре от  $T_g = 10$  до  $T_g = 100^\circ \text{C}$ , где  $T_g$  — температура размягчения данного халькогенида.

Экспонирование слоев  $\text{GeSe}_x$  осуществлялось на станции лазерной записи сфокусированным излучением полупроводникового лазера ( $\lambda = 405$  нм) различной мощности (0,5–0,15 мВт) на выходе микробиоъектива. Затем производилось проявление резиста в селективном травителе на основе аминов. Топологии полученных микроструктур исследовались с помощью атомно-силового микроскопа Nanoscope IIIa Dimension 3000.

Исследования скоростей травления экспонируемых и контрольных пленок ХС проводились с помощью высокочувствительного метода кварцевого осциллятора [11]. При этом пленки ХС осаждались на калиброванные кварцевые резонаторы, их экспонирование осуществлялось интегральным излучением ртутной лампы ДРШ-250 или аргонового лазера ( $\lambda = 514$  нм). Изменение толщины пленок в процессе травления контролировалось по изменению резонансной частоты кварцевого осциллятора.

Для оптических исследований пленки халькогенида наносились на стеклянные подложки без подслоя хрома. Исследование спектров пропускания и отражения халькогенидных пленок в области 500–1100 нм проводились при комнатной температуре по методике, приведенной в [12], с использованием дифракционного монохроматора МДР-3. Спектральное разрешение составляло не более  $10^{-3}$  эВ.

## **Результаты экспериментальных исследований**

Стекла системы Ge-Se характеризуются высоким оптическим поглощением в коротковолновой области видимого спектра, поэтому для некоторых составов поглощение экспонирующего излучения с длиной волны 405 нм происходит в поверхностном слое толщиной 40–50 нм. Такая высота микрорельефных структур не достаточна для создания дисков-оригиналов, запись информации на которые осуществляется в форматах DVD и BD. Необходимо оптимизировать состав неорганического фоторезиста, чтобы он позволял осуществлять формирование микрорельефных структур с высотой элементов порядка 100 нм и имел мелкодисперсную структуру, позволяющую записывать элементы с размерами 100–200 нм и меньше.

С целью выбора составов фоторезистов исследованы спектры пропускания и отражения тонких пленок системы Ge-Se, на основании которых рассчитаны их оптические параметры — коэффициент поглощения и показатель преломления  $n$ . Оптические постоянные пленок рассчитывались с помощью методики, детально

описанной в [13], которая учитывает интерференцию в пленке и оптические характеристики подложки.

Величины ширины псевдозапрещенной зоны  $E_g$  пленок изученных составов, определенные из соотношения Тауца ( $\alpha(h\nu) \cdot h\nu = B(h\nu - E_g)^2$ ) путем экстраполяции зависимостей  $[\alpha(h\nu) \cdot h\nu]^{1/2} \sim f(h\nu)$  к  $\alpha(h\nu) = 0$ , приведены в табл. 1. Следует отметить, что рассчитанные нами значения ширины псевдозапрещенной зоны пленок  $\text{Ge}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{GeSe}_2$  и  $\text{GeSe}_3$  несколько отличаются от значений  $E_g$ , полученных в [14] (1,452, 2,073 и 2,044 эВ соответственно). Однако относительный ход зависимости края поглощения от состава коррелирует с литературными данными — максимальная ширина зоны (минимальное поглощение в области 405 нм) наблюдается для составов около  $x = 3$ .

Таблица 1. Значения  $E_g$  и  $n$  пленок исследованных халькогенидов

	$E_g$ , эВ	$n$ ( $\lambda = 1000$ нм)
$\text{Ge}_2\text{Se}_3$	1,568	2,824
$\text{GeSe}_2$	1,938	2,326
$\text{GeSe}_3$	1,958	2,304
$\text{GeSe}_8$	1,956	2,367

Показатели преломления пленок определялись из спектров пропускания по методике, приведенной в [15], на длине волны 1 мкм. Значения  $n$  пленок системы Ge-Se находятся в пределах 2,304–2,824 (табл. 1).

В данной работе проведены исследования процессов селективного травления пленок ХС целого ряда составов:  $\text{Ge}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{GeSe}_2$ ,  $\text{GeSe}_3$  и  $\text{GeSe}_8$ . В дальнейшем в качестве примера приводятся результаты для пленок  $\text{GeSe}_3$ , которые, как показали исследования оптических свойств, наиболее подходят для формирования дисков-оригиналов в форматах DVD и BD. На рис. 1 представлены кинетические зависимости травления слоев  $\text{GeSe}_3$  в селективном травителе на основе аминов, начальная толщина ( $d_0$ ) которых составляла 300 нм ( $d$  — толщина соответствующего слоя после травления;  $t$  — время травления). Все образцы до экспонирования были отожжены на воздухе при температуре 180° С, продолжительность отжига — 1 час. Кривая 1 на рисунке соответствует неэкспонированному слою; 2 — экспонированному излучением ртутной лампы ДРШ-250 с энергетической плотностью падающего излучения 54,4 мВт/ см<sup>2</sup> на протяжении 45 минут; 3 — экспонированный излучением аргонового лазера с энергетической плотностью 25 мВт/ см<sup>2</sup>, время экспонирования — 45 минут. Как можно видеть из рис. 1, выбранный безводный травитель характеризуется достаточной селективностью для отожженного слоя  $\text{GeSe}_3$  (величина селективности, то есть отношение скоростей растворения экспонируемого и не экспонируемого слоев достигает 4). В традиционной литографии на слоях ХС, где используются термически осажденные, неотожженные слои ХС, неэкспонированные участки фоторезиста в травителе на основе аминов [16] растворяются быстрее, чем экспонированные, т.е. наблюдается негативная селективность. Когда используются те же, но отожженные слои ХС, значительно быстрее растворяются экспонированные слои (кривые 2 и 3, по сравнению с кривой 1 на рис. 1), т.е. наблюдается позитивная селективность.

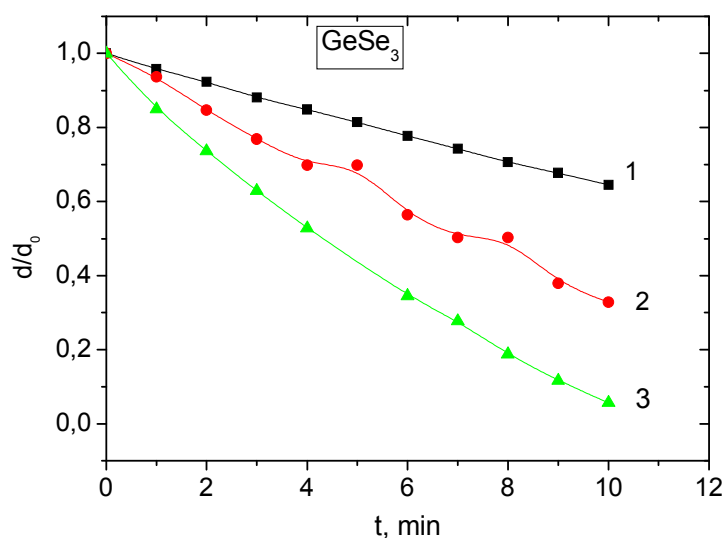
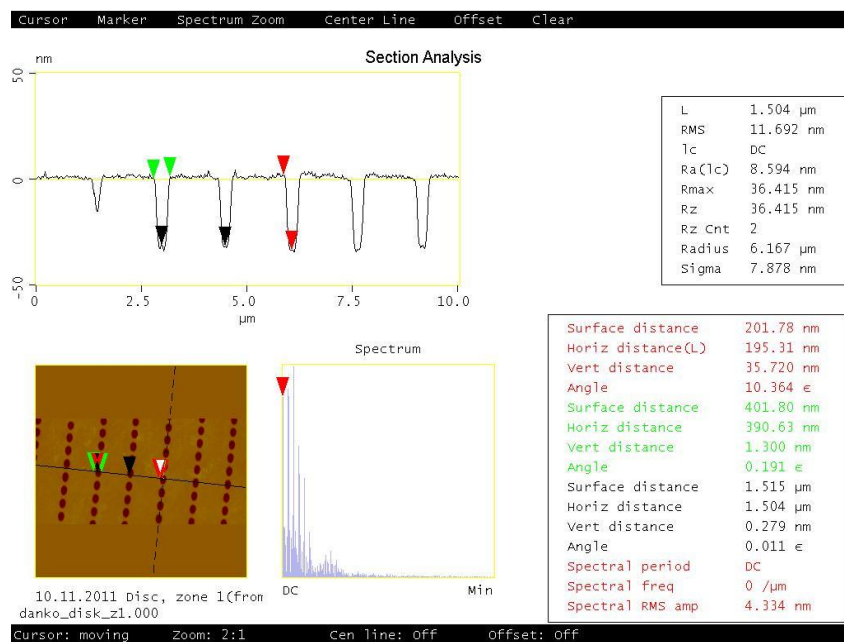


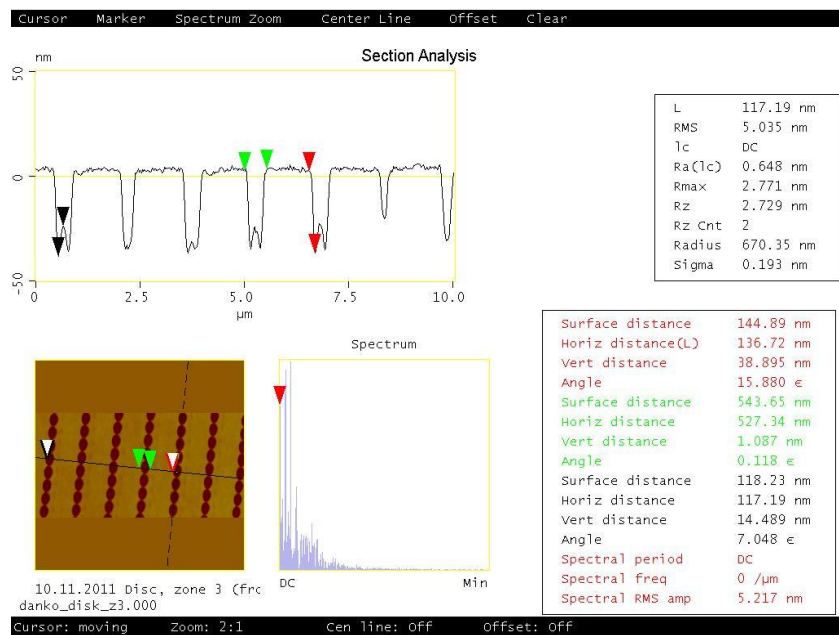
Рис. 1. Кинетические зависимости травления слоев GeSe<sub>3</sub> в селективном травителе на основе аминов

Полученные закономерности были использованы при исследовании процессов записи дисков-оригиналов. На рис. 2 показаны АСМ-изображения микрорельефных структур, полученных на неорганическом фоторезисте GeSe<sub>2</sub> с исходной толщиной 200 нм. При всех исследованных уровнях мощности экспонирующего излучения глубина элементов микрорельефной структуры не превышала 50 нм (время травления для всех образцов было одинаковым). Увеличение мощности экспонирующего излучения приводило лишь к увеличению ширины записанных элементов (рис. 2,а,б).

При увеличении содержания селена в исследованных пленках край оптического поглощения пленок сдвигается в коротковолновую область, соответственно уменьшается коэффициент поглощения на длине волны экспонирования и увеличивается глубина проникновения излучения в слой. На рис. 3 показаны АСМ-изображения микрорельефных структур, сформированных на неорганическом фоторезисте GeSe<sub>3</sub>. При всех исследованных мощностях экспонирующего излучения в местах засветки происходит протравливание слоя до подложки, при этом глубина рельефа для всех образцов составляет 120 нм (исходная толщина слоя — 200 нм). Проведенные исследования влияния режимов записи показали, что при увеличении мощности излучения на выходе микрообъектива ширина дорожек постепенно увеличивается. В поперечном разрезе они имеют форму близкую к равнобедренной трапеции. В табл. 2 представлена экспериментально полученная зависимость ширины информационных питов от мощности излучения на выходе микрообъектива при использовании фоторезистного слоя GeSe<sub>3</sub>. Как видно из табл. 2, ширину питов, для использованных условий экспонирования, можно получить в пределах 390–740 нм при позитивном травлении, что соответствует параметрам как обычных, так и DVD компакт-дисков.



a)

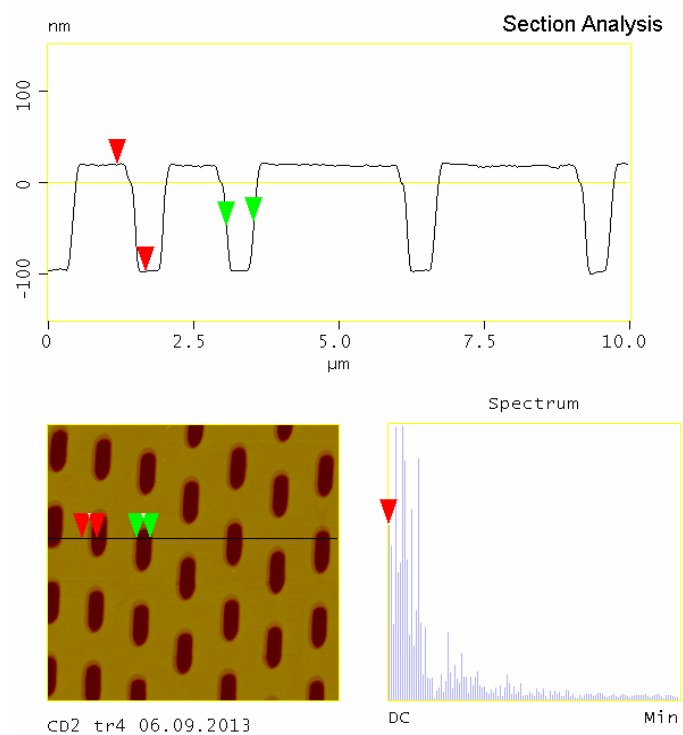


б)

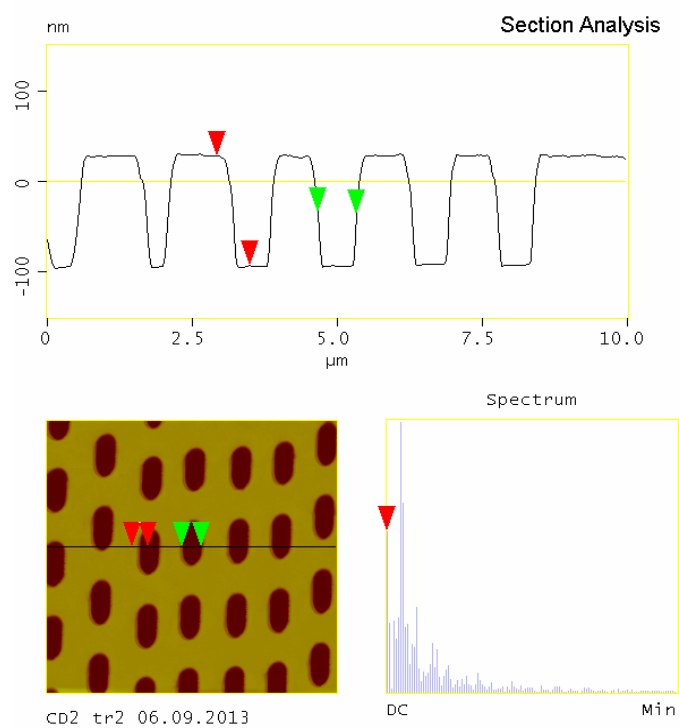
Рис. 2. Микрорельефные структуры, записанные на неорганическом фоторезисте GeSe<sub>2</sub> при различных мощностях экспонирующего излучения: а) 0,2 мВт; б) 0,5 мВт

Таблица 2. Зависимость ширины пиков  $b$  от мощности излучения  $P$  на выходе микрообъектива

$P$ , мВт	0,50	0,42	0,32	0,26	0,15
$b$ , нм	740	660	580	460	390



a)



б)

Рис. 3. Микрорельефные структуры, записанные на неорганическом фоторезисте GeSe<sub>3</sub> при различных мощностях экспонирующего излучения: а) 0,26 мВт; б) 0,42 мВт

При дальнейшем увеличении содержания селена в ХС состава Ge-Se край поглощения немного смещается в длинноволновую сторону и поглощение экспонирующего излучения возрастает. Одновременно ухудшается качество поверхности полученных образцов. На рис. 4 показано АСМ-изображение микрорельефной структуры, полученной на неорганическом фоторезисте  $\text{GeSe}_6$ . Видно, что для этого состава ХС на поверхности слоя фоторезиста после экспонирования и селективного травления формируется значительное количество дефектов, вследствие выделения фаз, обогащенных селеном. Поэтому ХС такого состава не пригоден для формирования оригиналов оптических сигналограмм.

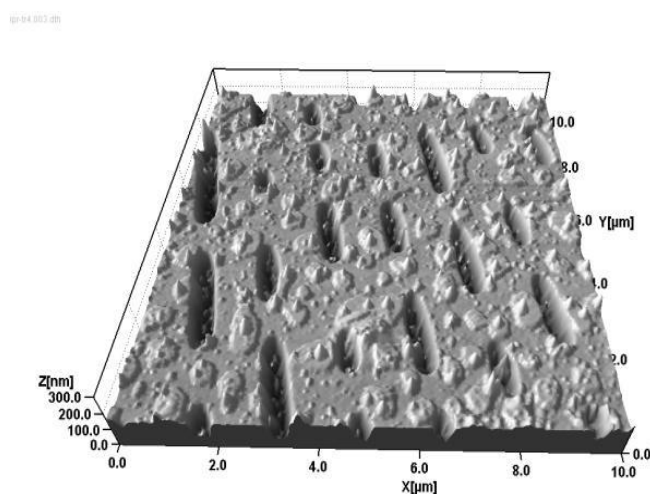


Рис. 4. АСМ-изображение микрорельефной структуры, полученной на неорганическом фоторезисте  $\text{GeSe}_6$ . Мощность экспонирующего излучения — 0,26 мВт

## Обсуждение результатов

Фотостимулированные изменения в термически осажденных в вакууме пленках ХС имеют две компоненты: реверсивную и неревверсивную [17]. Традиционное использование халькогенидных пленок в качестве фоторезиста связано именно с неревверсивным изменением их растворимости, которое наблюдается в пленках на основе мышьяка (системы As-S, As-Se и As-S-Se). Пленки на основе халькогенидов германия, как упоминалось выше, малочувствительны, и для их использования в качестве фоторезиста необходимо нанесение дополнительного слоя серебра. После отжига структура пленки приближается к структуре стекла, и в таких пленках наблюдаются реверсивные фотостимулированные изменения оптических свойств и структуры. Эти изменения не связаны с разрывами и существенной перестройкой связей, как в свежесаженных слоях, и проявляются в изменении структуры в масштабе среднего порядка (0,4–0,8 нм) [18]. Как показали наши исследования, такие изменения также могут приводить к изменению скорости растворения ХС в селективных травителях оптимизированного состава. Это позволяет реализовать литографический процесс (в том числе и запись рельефных



структур сфокусированным лазерным излучением) на отожженных слоях халькогенидов германия.

Такая технология имеет ряд преимуществ. Она реализуется на отожженных слоях ХС, которые характеризуются значительно меньшей дефектностью по сравнению с термически осажденными и неотожженными пленками [19]. Это позволяет получать более качественные литографические маски или периодические рельефно-фазовые структуры. Халькогениды на основе германия не содержат токсических составляющих, поэтому более экологически приемлемы в качестве фоторезиста. Для нанесения пленок халькогенида можно использовать и более технологичные, по сравнению с термическим, методы осаждения тонких пленок: электронно-лучевое испарение, лазерное или высокочастотное магнетронное распыление, нанесение вещества из растворов. После отжига при температуре, близкой к температуре размягчения, свойства всех пленок халькогенидов, независимо от способа нанесения, приближаются к свойствам стекол соответствующего состава.

## **Выводы**

1. На основе отожженных слоев ХС системы Ge-Se могут быть получены неорганические фоторезисты позитивного типа, пригодные для лазерной литографии, в том числе для формирования рельефно-фазовой структуры оптических дисков-оригиналов.

2. Пленки состава  $\text{GeSe}_3$  являются оптимальными по своим оптическим и фоторезистивным свойствам для формирования оригиналов оптических сигналограмм формата DVD и BD.

1. *Неорганічна фотолітографія: монографія* / [Петров В.В., Крючин А.А., Костюкевич С.О., Рубіш В.М.] / Нац. акад. наук України, Ін-т проблем реєстрації інформації, Ін-т фізики напівпровідників. — К.: ІМФ НАНУ, 2007. — 195 с.

2. *Indutniy I.Z. Laser Lithography in the Layers  $\text{As}_2\text{S}_3$*  / I.Z. Indutniy, S.A. Kostyukevich, V.I. Minko // *Optoelectron and Semiconductor Engin.* — 1993. — N 25. — P. 52–59.

3. *Thermal Direct Mastering Using Deep UV Laser. Part. 1* / Sakai Toshihiko, Nakano Ikuo, Shimo Masanor [et al.] // *Jpn. Appl. Phys.* — 2006. — Vol. 45, N 2B. — P. 1407–1409.

4. *Пат.* 2008015 2936A1 США. МКИ В44С L/22; G11 В23/00; G11 В23/00. *Methods for Mastering and Mastering Substrate* / E.R. Meinders, H.S.P. Bouwmans, J.J.X.L. De Fumichon, P.G.J.M. Peters. — Jun. 26, 2008.

5. *Пат.* 20110274895A1 США. МКИ В32В 3/10. *Method for Manufacturing Optical Disc Master and Method for Manufacturing Optical Disc* / A. Kouchiyama (Kanagawa, JP), K. Aratani (Chiba, JP). — Sony Corp. Pub. — Data 10.11.2011.

6. *Пат.* 20110273696A1 США. МКИ В 32 В 3/10. *Method for Manufacturing Optical Disc Master and Method for Manufacturing Optical Disc* / A. Kouchiyama (Kanagawa, JP), K. Aratani (Chiba, JP); заяв. 20.07.2011; опубл. 10.11.2011.

7. *Tai K.L. Multilevel Ge-Se Films Based Resist Systems* / K.L. Tai, R.G. Vadimsky, E. Ong // *Proc. SPIE.* — 1982, June 30. — Vol. 0333. *Submicron Lithography 1.* — P. 32; doi:10.1117/12. 933409.

8. Пат. 4368099 США МКИ G 03 F 7/36. Development of Germanium Selenide Photoresist // Hugge; Paul G. (Zurich, CH), Frick; Klaus (Herrliberg, CH); заявл. 5.02.1982; опублик. 11.01.1983.
9. Пат. 4405.710 США МКИ G 03 F 7/0043. Ion Beam Exposure of (g-Ge, sub, x-Se, sub, 1-x) Inorganic Resists // Balasubramanyam; Karanam (Ithaca, NY), Ruoff; Arthur L. (Ithaca, NY) Cornell Research Foundation, Inc. (Ithaca, NY); заявл. 22.06.1981; опублик. 20.09.1983.
10. *Ipsen H.* The Germanium-Selenium Phase Diagram / H. Ipsen, M. Cambino, W. Schuster // *Monatsh. Chem.* — 1982. — Vol. 113, N 4. — P. 389–398.
11. *Штеккельмахер В.* Методы контролируемого нанесения тонких пленок / Штеккельмахер В. // В кн. «Пленочная микроэлектроника»; под ред. Л. Холленда. — М.: Мир, 1968. — 366 с.
12. *Shpak I.I.* Optical Absorption Edge and Structural Disorder in Electron-Irradiated As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> Chalcogenide Glasses / I.I. Shpak, I.P. Studenyak, M. Kranjčec // *J. Optoelectronics and Advanced Mat.* — 2003. — N 5. — P. 1135–1138.
13. *Indutnyi I.Z.* Determination of the Optical Constants of Thin Absorbing Films on a Slightly Absorbing Substrate from Photometric Measurements / I.Z. Indutnyi, A.I. Stetsun // *Proc. SPIE.* — 1993. — Vol. 2113. — P. 55–59.
14. *Thermally and Photo-Induced Irreversible Changes in the Optical Properties of Amorphous Ge<sub>x</sub>Se<sub>100-x</sub> Films* / Slecckx E., Tichý L., Nagels P., Callaerts R. // *J. Non-Cryst. Solids.* — 1996. — Vol. 198–200. — P. 723–727.
15. *Swanepoul R.* Determination of the Thickness and Optical Constants of Amorphous Silicon / R. Swanepoul // *J. Phys. E: Sci Instrum.* — 1983. — Vol. 16. — P. 1214–1222.
16. *Holographic Optical Element Fabrication Using Chalcogenide Layers* / I.Z. Indutnyi, A.V. Stronski, P.E. Schepeljavi [et al.] // *Opt. Eng.* — 1995. — 34(4). — 1030.
17. *Фотостимулированные взаимодействия в структурах металл-полупроводник* / [Индутный И.З., Костышин М.Т., Касярум О.П. и др.]. — К.: Наук. думка, 1992.
18. *Photo-Induced Metastability in Amorphous Semiconductors*; ed. by A.V. Kolobov. — New York: Wiley, 2003.
19. *Interference Photolithography Using Photoetching Effect in Chalcogenide Films* / V.A. Dan'ko, I.Z. Indutnyi, V.I. Min'ko [et al.] // *Journal of Non-Oxide Glasses.* — 2012. — Vol. 3, N 2. — P. 13–18.

Поступила в редакцию 29.11.2013